



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 490 396 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 91121395.7

Int. Cl.⁵: C02F 1/52, C02F 1/58

Anmeldetag: 12.12.91

Priorität: 14.12.90 DE 4040067

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.06.92 Patentblatt 92/25

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Anmelder: DEUTSCHE NALCO-CHEMIE GmbH
Hamburger Allee 2-10
W-6000 Frankfurt/Main(DE)
Anmelder: VEREINIGTE ALUMINIUMWERKE
Brunnenstrasse
W-4670 Lünen(DE)

Erfinder: Blings, Hubert
c/o Vereinigte Aluminiumwerke AG,
Brunnenstrasse
W-4670 Lünen(DE)
Erfinder: Lehmkuhl, Josef
Im Klingen 15
W-6238 Hofheim/Taunus(DE)

Vertreter: Ruschke, Olaf et al
Ruschke & Partner Pienzenauerstrasse 2
W-8000 München 80(DE)

Verfahren zur Gewinnung der Ammoniumgehalte aus Prozess- und Abwässern.

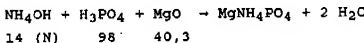
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung der Ammoniumgehalte aus Prozess- und Abwässern unter Fällung von Magnesiumammoniumphosphat, bei dem zur beschleunigten Fällung und Abscheidung von Magnesiumammoniumphosphat dem zu behandelnden Prozess- oder Abwasser in einer Fällungsstufe gleichzeitig eine Magnesiumphosphatverbindung und Natronlauge zugesetzt werden, während der pH-Wert im Bereich von etwa 8,0 bis 10,0 konstant gehalten wird, und das abgeschiedene Magnesiumammoniumphosphat in einer Regenerierungsstufe zerlegt und als Fällungsmittel wieder in die Fällungsstufe zurückgeführt wird.

EP 0 490 396 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung der Ammoniumgehalte aus Prozeß- und Abwässern unter Fällung von Magnesiumammoniumphosphat.

Der Fällungsmechanismus zur Bildung von Magnesiumammoniumphosphat ist aus der analytischen anorganischen Chemie bekannt. In der DE-OS 37 32 896 wird hiervon Gebrauch gemacht und auch der ökologische Wert dieses Fällungsverfahrens erklärt.

Bisher wurde das Verfahren in verschiedenen Stufen durchgeführt, wobei im wesentlichen zuerst Phosphorsäure vorgelegt und anschließend Magnesiumsalze, vorzugsweise Magnesiumoxid, sowie Natronlauge zur Einstellung des pH-Wertes auf ca. 9,0 zugegeben wurden. Diese Vorgehensweise hat nicht nur verfahrenstechnische Nachteile, sondern ist auch vom chemischen Fällungsmechanismus her nicht optimal. Durch das Ansäuern mit Phosphorsäure und die spätere Anhebung des pH-Wertes werden verschiedene pH-Wert-Stufen durchlaufen, so daß sich nicht nur Magnesiumammoniumphosphat, sondern auch andere Magnesium- und Calciumsalze, insbesondere Phosphate und Carbonate, bilden können. Dadurch gibt es oft keine befriedigenden Resultate bei der Ammonium-Eliminierung. Auch die Fällungsmittelmengen und die Kosten sind relativ hoch. Nach der Stöchiometrie



werden für 1 kg Stickstoff verbraucht

7,0 kg Phosphorsäure (ca. 1,00 DM/kg) = 7,00 DM

2,4 kg Magnesiumoxid (ca. 0,35 DM/kg) = 0,84 DM

Zusätzlich wird Natronlauge benötigt, so daß die Gesamtkosten der chemischen Ammoniumfällung bei etwa 10,- DM pro kg NH_4 -Stickstoff liegen. Der Marktwert für Düngemittel-Stickstoff beträgt aber nur etwa 1,- DM pro kg Stickstoff. Das herkömmliche Fällungsverfahren nach DE-OS 37 32 896 konnte sich daher wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit am Markt nicht durchsetzen.

Erschwert wird die Anwendung dieses bekannten Verfahrens ferner dadurch, daß als alkalisiertes Magnesiumsalz Magnesiumphosphat oder Magnesiumoxid, vorzugsweise Magnesiumsulfat, eingesetzt wird, das bekanntlich nur sehr schwer wasserlöslich ist und somit eine lange Reaktionszeit erforderlich macht. Darüber hinaus ist die Verwendung von Magnesiumphosphat- bzw. Magnesiumoxid-Pulver bzw. dessen Slurry verfahrenstechnisch problematisch.

Überraschenderweise hat sich jedoch im Rahmen der Erfindung gezeigt, daß durch Kombination von wasserlöslichen Magnesiumsalzen, wie z.B. Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat, mit Magnesiumoxid eine Slurry gebildet wird, die sich beim Ansäuern mit Phosphorsäure schnell und vollständig auflöst, so daß weitestgehend ein gelöstes Magnesiumhydrogenphosphat entsteht, wobei das stöchiometrische Verhältnis von Magnesium zu Phosphor von 1,2 : 1,0 bei einem Magnesiumgehalt von mindestens 7 % der optimale Wert ist.

In Anlehnung an obengenannte DE-OS 37 32 896 wurde mit einer solchen sauren Magnesiumphosphat-Lösung (SMPL) ammoniumhaltiges Prozeßwasser im Molverhältnis $\text{NH}_4^+ : \text{Mg} = 1$ behandelt und anschließend mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 8,8 bis 9,2 eingestellt. Die Ammonium-Eliminierung war mit ca. 80 % jedoch unbefriedigend.

Abwasseranalyse	NH_4 (mg/l)	pH-Wert
vor der Fällung	400	8,2
nach Zugabe von SMPL	380	5,6
nach Zugabe von NaOH	290	9,1

Durch Zugabe der sauren Magnesiumphosphat-Lösung fiel der pH-Wert auf unter 6 und stieg nach Zugabe von Natronlauge stufenweise wieder auf ca. 9, wobei sich unterschiedliche Fällungsprodukte bildeten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung der Ammoniumgehalte aus Prozeß- und Abwässern bereitzustellen, welches das Ammonium schnell und wirksam entfernt, kostengünstig mit wesentlich geringerem Fällungsmittelverbrauch arbeitet und bessere Eliminierungsraten erbringt.

Hierzu schlägt die Erfindung das Verfahren nach Anspruch 1 mit bevorzugten Ausgestaltungen nach den Ansprüchen 2 bis 21 vor.

EP 0 490 396 A1

wesentlich beeinflusst und optimiert werden kann, wenn eine Magnesiumphosphatverbindung als Fällungsmittel verwendet und diese gleichzeitig mit Natronlauge dem zu behandelnden Wasser zugesetzt wird, wobei man während der gesamten Fällungsstufe den pH-Wert durchgehend im Bereich von 8,0 bis 10,0 hält. Der Verbrauch an Fällungsmittel kann erheblich gesenkt werden durch dessen Regenerierung und Zurückführung in die Fällungsstufe. Als Nebenprodukt des Verfahrens wird der Ammoniumgehalt des Abwassers in einen Wertstoff umgewandelt und wiedergewonnen und z.B. durch Absorbieren in Wasser in eine technische Ammoniaklösung überführt. Aufgrund der Regenerierung des Fällungsmittels und der hohen Eliminierungsrate von mehr als 95 % wird es möglich, die Kosten pro kg NH_4 -Stickstoff so weit abzusenken, daß das Verfahren ökonomisch tragbar und konkurrenzfähig wird. Quantitativ liegt der Kostenreduktionsfaktor bei etwa einer Größenordnung. Die Recyclierung des Fällungsmittels führt außerdem zu einer Verminderung des Anioneneintrags um mindestens 75 % und in der Praxis um bis zu 90 %.

Als Magnesiumphosphatverbindung kommen erfindungsgemäß verschiedene Fällungsmittel in Betracht, denen gemeinsam ist, daß sich ein feststehendes Mg-P-Verhältnis einstellt. In der Praxis werden verschiedene Magnesiumphosphatverbindungen wie Magnesiumtetrahydrogenphosphat $\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Magnesiumhydrogenphosphat $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Trimagnesiumphosphat $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder Magnesiumdiphosphat $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie die obigen Verbindungen eingesetzt, in denen der saure Wasserstoff ganz oder teilweise durch Natrium ersetzt ist. Bevorzugt wird eine Magnesiumhydrogenphosphatlösung eingesetzt.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß sich durch Wahl der Magnesiumphosphatverbindung ein bestimmtes Mg/P-Verhältnis einstellen läßt. Ein Verhältnis von 1,0:1 bei 1,5:1 und insbesondere von 1,2:1 ergibt günstige Fällungsbedingungen. Da das Fällungsmittel wiederverwendet und aus der Regenerierungsstufe zurückgeleitet wird, kann auch bereits ein günstiges Mg:Na:P-Verhältnis eingestellt werden und das Fällungsmittel mit voraktivierten Impfkristallen zugesetzt werden, was die Ökonomie des Verfahrens beachtlich steigert.

Im erfindungsgemäßen Verfahren sind die Fällungsbedingungen entscheidend. In einem Rührwerksbehälter wurden die saure Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung (SMP) und Natronlauge gleichzeitig zugegeben, wobei geeignete Dosierpumpen eingesetzt wurden. Die Pumpen waren so geschaltet, daß die Dosierate der sauren Magnesiumphosphat-Lösung nach dem Ammoniumgehalt des Abwassers im stöchiometrischen Verhältnis NH_4 zu Magnesium = 1:1 fest eingestellt und die Dosierung der Natronlauge über eine pH-Elektrode so gesteuert wurde, daß sich konstant ein pH-Wert von 8,8 bis 9,2 einstellte. Das Resultat war überraschend. Es bildete sich sofort kristallines Magnesiumammoniumphosphat, wobei eine Ammonium-Elimination von über 95 % erreicht wurde.

Abwasseranalyse	NH_4^+ mg/l	pH-Wert
vor der Fällung	1400	8,2
nach gleichzeitiger Zugabe von SMP + NaOH	35	9,1

Durch die gleichzeitige Dosierung von Fällungsmittel und Natronlauge bei Einhaltung eines konstanten pH-Wertes von bevorzugt ca. 9,0 konnte eine deutlich bessere Ammonium-Elimination erzielt werden.

In den Zeichnungen zeigt Fig. 1 schematisch die erfindungsgemäße Ammoniumfällung im Durchlaufverfahren und Fig. 2 veranschaulicht die Überführung des Abfallstoffes Ammonium in einen Wertstoff.

Versuch A

In einer halbertechnischen Anlage wurde der beschriebene Fällungsprozeß im Durchlaufverfahren praktiziert (Bild 1). Zuerst wurde in einem Kläraggregat das feststoffhaltige Abwasser (ammoniumhaltiges Filtrat aus der Schlammtenwässerung einer Kläranlage) durch Zugabe von Polyelektrolyt und der dadurch erfolgenden Flockulation geklärt. Geeignete Polyelektrolyte sind z.B. Acrylamid-Copolymere mit kationischer oder anionischer Ladung, insbesondere in Form ihrer wässrigen Lösungen oder in Form von Emulsionen.

Die sedimentierten Feststoffe wurden als Schlamm am Boden des Behälters abgezogen, das geklärte Abwasser gelangte in einen Reaktionsraum mit Rührwerk.

Insgesamt wurde die Anlage mit 5 m³ ammoniumhaltigem Prozeßwasser pro Stunde beaufschlagt. Das Abwasser enthielt ca. 1500 mg NH_4 /l und ca. 2 g Feststoff/l.

Nach der Feststoffabscheidung wurde in einem Reaktionsraum mit Rührwerk die Fällung durchgeführt. Danach gelangte der Abwasserstrom in einen zweiten Behälter, in der die Magnesiumammoniumphosphat-Kristalle abgeschieden werden konnten. Die Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung (mit 7,5 % Mg) wurde im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1,1 dosiert, d.h. pro m³ Abwasser 28,5 kg Lösung.

EP 0 490 396 A1

Lösung in den Einlauf des Reaktors gegeben. Gleichzeitig erfolgte die Dosierung von Natronlauge. Über eine pH-Wert-Elektrode wurde die Pumpe gesteuert, wobei ein pH-Wert von 9,0 als Sollwert vorgegeben wurde. Dabei wurden pro m^3 Abwasser 8 kg NaOH (50%ig) verbraucht.

Sofort bildete sich kristallines Magnesiumammoniumphosphat, welches sehr schnell sedimentierte.

Die Analyse des Abessers nach der Behandlung ergab einen Ammoniumwert von 20 mg NH_4/l . Dies entspricht einer Eliminationsrate von über 99 %. Auch das Fällungsprodukt wurde analysiert und hatte folgende Zusammensetzung:

Magnesium	= 8,9 % Mg
Ammonium	= 6,6 % NH_4^+
Phosphat	= 38,8 % PO_4^{3-}
Calcium	= 0,7 % Ca
Carbonat	= 0,2 % CO_3^{2-}

Das Molverhältnis dieser Verbindung entspricht $\text{Mg} = 1$, $\text{NH}_4 = 0,95$, $\text{PO}_4 = 0,95$. Demnach hatte sich also relativ sauberes, kristallines Magnesiumammoniumphosphathexahydrat gebildet.

Versuch B

Der nach Versuch A entstandene MAP-Kristallbrei wurde abgeschieden und in einem Behälter mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 11,0 eingestellt. Anschließend wurde Luft und Dampf eingeblasen und die Temperatur bei ca. 60°C gehalten. Der Behälter hatte einen Entlüftungsstutzen, an dem ein Schlauch montiert war. Der Schlauch wurde in einem Behälter mit Wasser eingeführt. Durch die Reaktion mit Natronlauge wurde Ammoniak ausgestrippt, wobei dieser Vorgang durch die Temperaturerhöhung beschleunigt werden konnte.

Die Reaktion wurde nach 60 Minuten beendet. Zurück blieb ein alkalisches Natrium/Magnesium/Phosphat, welches entwässert, gewaschen und analysiert wurde. Es hatte folgende chemische Zusammensetzung:

Magnesium	= 16,9 % Mg
Ammonium	= 0,8 % NH_4^+
Phosphat	= 33,8 % PO_4^{3-}
Natrium	= 2,7 % Na

Demnach war also eine weitgehende Entfernung des Ammoniaks gelungen. Auch die Ammoniaklösung der beschriebenen Versuche B + C wurden analysiert. Der NH_3 -Gehalt betrug 8,3 bzw. 10,4%.

Versuch C

Der nach Versuch A gebildete Kristallbrei wurde wiederum abgeschieden und diesmal bei 140°C in einem geschlossenen Gefäß getrocknet. Das Gefäß hatte einen Entlüftungsstutzen, an dem ein Schlauch montiert war. Der Schlauch wurde in einen Behälter mit Wasser eingeführt. Durch die Erwärmung entwich Wasserdampf und Ammoniak, zurück blieb Magnesiumpyrophosphat als feines, bräunliches, sehr fließfähiges Pulver.

Nach 120 Minuten war die Reaktion beendet. Der pulvrige Rückstand hatte folgende chemische Zusammensetzung:

Magnesium	= 19,8 % Mg
Ammonium	= 0,7 % NH_4^+
Phosphat	= 27,3 % P(V)

Die Ammoniaklösung des beschriebenen Versuches C wurde analysiert und hatte einen Gehalt von 8,3 % NH_3 .

Versuch D

Das nach den Versuchen B und C gewonnene basische Natrium/Magnesium/Phosphat wurde gewaschen und in verdünnter Salzsäure bei einem pH-Wert von 4,0 gelöst. Die Lösung hatte folgende chemische Zusammensetzung:

Magnesium	= 6,5 % Mg
Phosphat	= 22,1 % PO_4^{3-}
Natrium	= 11,7 % Na
Chlorid	= 6,3 % Cl

EP 0 490 395 A1

mit Natronlauge bei einem pH-Wert von ca. 9,0 behandelt. Auch hier bildete sich sofort kristallines Magnesiumammoniumphosphat. Die Analyse des Abwassers ergab nach der Behandlung einen Ammoniumwert von 25 mg NH_4/l , auch dies entspricht einer Eliminationsrate von über 99 %.

Die Versuche A - D konnten verdeutlichen, daß eine weitgehende quantitative Fällung von Ammonium nach dem beschriebenen Verfahren möglich ist.

Weiterhin konnten Wege der Verwertung des Fällungsproduktes aufgezeigt werden, wobei einerseits Ammoniak gewonnen werden kann, andererseits die Mg-P-Komponente recycelt werden kann, wie Bild 2 nochmals dokumentiert.

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung der Ammoniumgehalte aus Prozeß- und Abwässern unter Fällung von Magnesiumammoniumphosphat, dadurch gekennzeichnet, daß zur beschleunigten Fällung und Abscheidung von Magnesiumammoniumphosphat dem zu behandelnden Abwasser in einer Fällungsstufe gleichzeitig eine Magnesiumphosphatverbindung und Natronlauge zugesetzt werden, während der pH-Wert im Bereich von etwa 8,0 bis 10,0 konstant gehalten wird, und das abgeschiedene Magnesiumammoniumphosphat in einer Regenerierungsstufe zerlegt und als Fällungsmittel wieder in die Fällungsstufe zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert in der Fällungsstufe im Bereich von etwa 8,5 bis 9,5 und bevorzugt im Bereich von 8,7 bis 9,2 konstant gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Magnesiumphosphatverbindung eine wäßrige Magnesiumhydrogenphosphatlösung eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Fällungsstufe ein Magnesium:Phosphor-Molverhältnis von etwa 1,0:1 bis 1,5:1 eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mg:P-Verhältnis auf etwa 1,2:1 eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Magnesiumphosphat-Fällungsmittel etwa 5 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise etwa 6 bis 8 Gew.-% Magnesium enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zu Prozeßbeginn bzw. bei Ergänzung des Fällungsmittels eine Magnesiumphosphatverbindung zugesetzt wird, die durch Lösen eines Gemisches aus wasserlöslichem Magnesiumsalz und etwa 5 bis 10 Gew.-% Magnesiumoxid in Phosphorsäure erhalten wurde.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das abgeschiedene Magnesiumammoniumphosphat in der Regenerierungsstufe thermisch zerlegt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das abgeschiedene Magnesiumammoniumphosphat mit Magnesiumoxid versetzt und anschließend durch einen Trocknungsprozeß thermisch zerlegt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Zerlegung bei 80 bis 150 °C, vorzugsweise 90 bis 120 °C, durch Trocknen durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Zerlegung in einem Wirbelschichttrockner, einem Sprühtrockner oder einem Wirbelschicht-Flieβbettrockner erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedene Magnesiumammoniumphosphatmasse in der Regenerierungsstufe mit Heißluft oder Wasserdampf unter Ammoniakentfernung gestriipt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der abgeschiedenen Magnesiumammoni-

EP 0 490 396 A1

umphosphatmasse vor dem Strippen Natronlauge zugesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der abgeschiedenen Magnesiumammoniumphosphatmasse vor dem Strippen Magnesiumoxid zugesetzt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse als etwa 2 bis 20 %-ige Suspension bei Temperaturen oberhalb 50 °C und bevorzugt oberhalb 80 °C gestrippt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedene Magnesiumammoniumphosphatmasse in der Regenerierungsstufe unter Vakuum zerlegt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Rückstand der Regenerierungsstufe direkt in die Fällungsstufe zurückgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Teil des Rückstandes aus der Regenerierungsstufe unter Ansäuern gelöst und dann in die Fällungsstufe zurückgeführt wird.

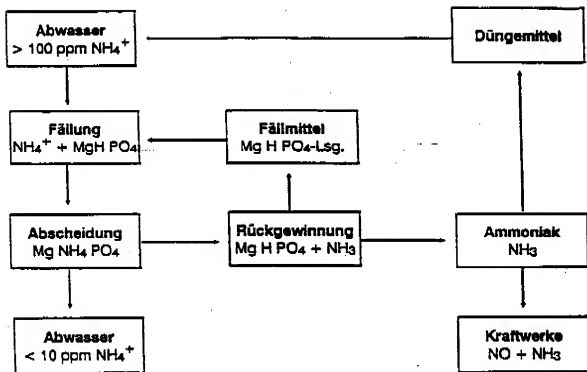
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser vor der Fällungsstufe unter Zugabe von Polyelektrolyten und/oder anorganischen Flockungsmitteln geklärt und von Feststoffen befreit wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungsstufe im Durchlaufverfahren in einem Reaktor mit Kläraggregat, vorzugsweise einem Eindicker oder Lamellenschräglklärer, durchgeführt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die gefällte Magnesiumammoniumphosphatmasse statisch eingedickt und/oder mit Entwässerungsaggregaten, vorzugsweise mit Dekantierzentrifugen, Entwässerungscontainern, Siebandpressen oder Vakuumbandfiltern, abgeschieden wird.

EP 0 490 398 A1

Industrielle Nutzung des Schadstoffes Ammonium durch Recycling

Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Natur der Anmeldung

EP 91 12 1395

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
X	WASSER, LUFT UND BODEN Bd. 34, Nr. 11, 2, Dezember 1990, MAINZ Seiten 46 - 48; LEHNKÜHL JOSEF: 'VERFAHREN FÜR DIE AMMONIUM-ELIMINATION' * Seite 46, rechte Spalte, Absatz 2 - Seite 48, rechte Spalte, letzter Absatz *	1-3	C02F1/52 C02F1/58
A	---	8-21	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 12, 17. September 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 102750P, HUBENA, JARMILA ET AL.: 'Removal of ammonia from coking-plant wastewater by precipitation' Seite 346; Spalte R; * Zusammenfassung *	1	
A	US-H-283 (TOMMY E. MYERS ET AL.) * Spalte 11; Ansprüche 1-3 *	1	
A	WD-A-8 400 886 (ORGANON TEKNIKA CORPORATION) * Seite 20; Anspruch 4 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 5)
D, A	DE-A-3 732 896 (SCHULZE-RETTMER, RAINER) * Spalte 1; Ansprüche 1-4 *	1, 4, 5	C02F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23 MÄRZ 1992	Prüfer TEPLY J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung als Patent betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: wissenschaftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze R: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwachungsbedürftiges Dokument			